



優先権主張の出願

西暦1971年5月10日 米  
西暦 年 月 日  
西暦 年 月 日

出願第 142,063 号  
特許第 141,000 号  
出願第 号

②特願昭 47-44190 ⑪特開昭 47-43043

⑬公開昭47.(1972)12.18 (全11頁)

審査請求 無

特 許 願 ( )

⑬ 日本国特許庁

⑬ 公開特許公報

特許庁長官 殿

昭和

47.5.-2  
年 月 日

1. 発明の名称 ケンキセイミツクワソセイブツ  
嫌気性密封用組成物

特許請求の範囲に記載された発明の数 24

2. 発明者

住 所 アメリカ合衆国 イリノイ州 ブロードビユー  
ウエスト エイティーンズ ストリート 100

氏 名 カズオ マナカ

(署名)

3. 特許出願人

住 所 (居所) アメリカ合衆国 イリノイ州 ブロードビ  
ユー サウス エイティーンズ アベニュー  
2910番

氏 名 (名称) ブロードビユー ケミカル コーポ  
レーション

代表者 エー フレッド クリューガー

国 籍 アメリカ合衆国

(署名)

庁内整理番号

⑤日本分類

6342 48  
7202 48

25(D)F8  
25(D)C142

4. 代理人 住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 電話 (代) 21-  
氏 名 (1466) 弁理士 中 松 潤 之 助

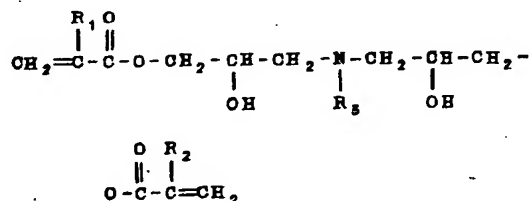
(ほか 3 名)

明 細 書

1. 発明の名称 嫌気性密封用組成物

2. 特許請求の範囲

1. 空气中で保存性が長く、2つの表面に挟まれた場合に重合する能力を有すると共に下記の化学構造式:



(ただし R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は水素および低級アルキル基からなる群から選ばれ、R<sub>3</sub> は低級アルキル、低級ヒドロキシアルキル、シアノ、および低級シアノアルキル基からなる群から選ばれ、)を有する単量体と;

該単量体の1当量に対してビニル有機酸の少なくとも1当量と;

空気が排除された2つの表面間に挟まれた該

単量体に重合を起させるのに十分な量で存在する  $\alpha$ -ブチルパーベンゾエート、 $\alpha$ -ブチルパーアセテートおよび  $\alpha$ -ブチルジパーフタレートから成る群から選ばれる重合開始剤と;

空气中において48.89℃(120°F)の温度で少なくとも10日間該組成物のゲル化を十分に防止し得る分量のトリヒドロキシベンゼン抑制剤と;および

1時間以下の指固定時間(finger-tight time)を生ずるのに十分な分量で存在するベンズヒドラジドおよび  $N$ -アミノロダニンから成る群から選ばれる促進剤とからなることを特徴とする嫌気性密封用組成物。

2. R<sub>3</sub> が低級アルキルであり、ビニル有機酸がアクリル酸および低級アルキルアクリル酸からなる群から選ばれるか1項に記載の密封用組成物。

3. 抑制剤がピロガロールであるか2項に記載の密封用組成物。

4. イニシエーターが  $\alpha$ -ブチルパーベンゾエートで

あるオ 3 項に記載の密封用組成物。

5. 促進剤が N-アミノロダニンであるオ 4 項に記載の密封用組成物。
6. アクリル酸または低級アルキルアクリル酸と低級アルカノールとを反応させて調製したエステルからなる群から選ばれる安定剤を更に含むオ 1 項に記載の密封用組成物。
7. エステルがメタクリル酸エステルであるオ 6 項に記載の密封用組成物。
8. 更に粘度増加成分を含むオ 1 項に記載の密封用組成物。
9. 粘度増加成分が炭素原子数 36~54 の二量体のおよび三量体の脂肪族有機酸およびこれらの混合物からなる群から選ばれるオ 8 項に記載の密封用組成物。
10. 単量体およびビニル有機酸の重量を規準として約 10 までの分量までの水を更に含有しているオ 1 項に記載の密封用組成物。
11. ビニル有機酸が単量体の 1 モルに対して約 4 モル存在するオ 1 項に記載の密封用組成物。

8

で少なくとも 10 日間該組成物のゲル化を防止するのに十分な分量のピロガロールと；

1 時間より短い指固定時間を生ぜしめるのに十分な分量のベンズヒトラジドおよび N-アミノロダニンからなる群から選ばれる促進剤と；および

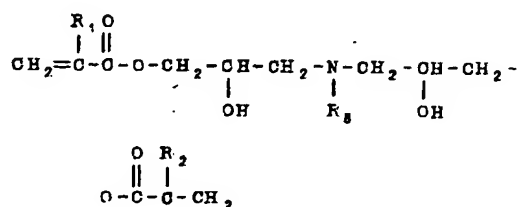
アクリル酸または低級アルキルアクリル酸と低級アルカノールとの反応によつて生成したエステルからなる群から選ばれる安定剤とからなる嫌気性密封用組成物。

13. 更に粘度増加成分を含むオ 1 2 項に記載の密封用組成物。
14. 粘度増加成分が炭素原子数 36~54 の二量体のおよび三量体の脂肪族有機酸およびこれらの混合物からなる群から選ばれるオ 1 3 項に記載の密封用組成物。
15. 単量体および該酸の重量を規準として約 10 までの水を更に含むオ 1 2 項に記載の密封用組成物。
16. 空気中で保存性が長くおよび 2 つの表面に挟

5

特開 昭47-43043 (2)

12. 空気中で保存性が長くおよび 2 つの表面に挟まれた場合に重合する能力を有し、下記の化学構造式：



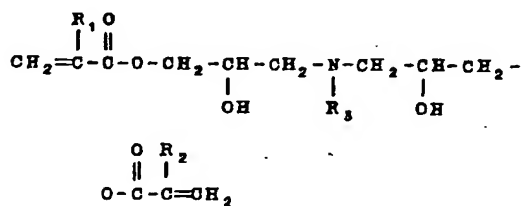
(ただし R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は水素および低級アルキル基からなる群から選ばれ R<sub>3</sub> は低級アルキル基である) を有する単量体と；

アクリル酸および低級アルキルアクリル酸とからなる群から選ばれる酸の少なくとも 1 当量と；  
 空気が排除された 2 つの表面間に挟まれた該単量体に重合を起させるのに十分な分量で存在する  $\alpha$ -ブチルパーベンゾエート、 $\alpha$ -ブチルパーアセテートおよびジ- $\alpha$ -ブチルジパーフタレートから選ばれるイニシエーターと；

空気中において温度 48.89℃ (120°F)

4

まれた場合に重合する能力を有すると共に下記の化学構造式：



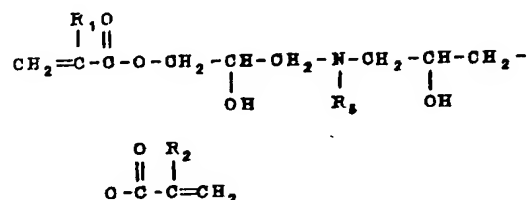
(ただし R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は水素および低級アルキル基からなる群から選ばれ R<sub>3</sub> は低級アルキル基である) を有する単量体と；

アクリル酸および低級アルキルアクリル酸からなる群から選ばれる酸の少なくとも 1 当量と；  
 空気を排除した場合において 2 つの表面間に挟まれた該単量体の重合を開始させるのに十分な分量の  $\alpha$ -ブチルパーベンゾエート；該組成物のゲル化を空気中で温度 48.89℃ (120°F) において少なくとも 10 日間防止するのに十分な分量のピロガロール；1 時間より短い指固定時間を生ずるのに十分な分量の N-アミノ

6

ロダニン；メタクリル酸および低級アルカノールのエステル；および炭素原子数が36～54の二量体のおよび三量体の脂肪族有機酸およびこれらの混合物からなる群から選ばれる粘度増加分；とからなる嫌気性密封用組成物。

17.  $R_1$  および  $R_2$  がメチル基であり  $R_3$  がイソプロピル基であるか16項に記載の密封用組成物。
18. 酸がメタクリル酸であるか17項に記載の密封用組成物。
19. 空気中で保存性が長くおよび2つの表面に挟まれた場合に重合する能力を有すると共に下記の化学構造式：



(ただし  $R_1$  および  $R_2$  は水素および低級アルキル基からなる群から選ばれ  $R_3$  は低級アルキル

7

22. イニシエーターが $\alpha$ -ブチルパーベンゾエートであるか21項に記載の密封組成物。
23. 促進剤がN-アミノロダニンであるか22項に記載の密封用組成物。
24.  $R_1$  および  $R_2$  がメチルであり  $R_3$  がイソプロピルであるか23項に記載の密封用組成物。

基である)を有する単量体と；該単量体の1当量に対してビニル有機酸の少なくとも1当量と；空気が排除された2つの表面間に挟まれた該単量体の重合を起すのに十分な分量の $\alpha$ -ブチルパーベンゾエート、 $\alpha$ -ブチルパーアセテートおよびジ- $\alpha$ -ブチルジパーフタレートからなる群から選ばれるイニシエーターと；空気中において48.89℃(120°F)の温度で少なくとも10日間該組成物のゲル化を十分に防止し得る分量のトリヒドロキシベンゼン抑制剤と；1時間より短い指固定時間を生ずるのに十分な分量のベンズヒトラジトおよびN-アミノロダニンからなる群から選ばれる促進剤と；および単量体プラスビニル有機酸の重量の約10%の分量の水とからなる嫌気性密封用組成物。

20. ビニル有機酸がアクリル酸および低級アルキルアクリル酸からなる群から選ばれるか19項に記載の密封用組成物。
21. 抑制剤がピログロールであるか20項に記載の密封用組成物。

8

## 1. 発明の詳細な説明

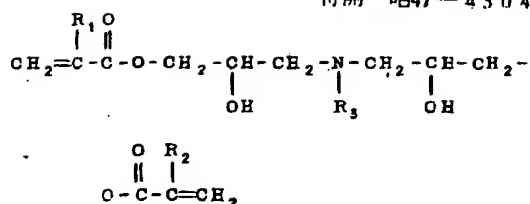
本発明は嫌気性密封用組成物に関するものであり詳細には新規な単量体を基礎とした改良された嫌気性密封用組成物に関するものである。

嫌気性密封用組成物なる語は空気中において久しく貯蔵し得る特性と共に空気が存在しない場合において、2つの表面の間にそれが挟まれた場合に重合する能力を有する組成物を称するのである。かかる組成物を調製する場合において空気中における安定性あるいは貯蔵性と空気を排除した場合に急速に硬化し且つ強靱な結合物を形成する能力との間のバランスをとることが重要である。加うるにそれぞれの嫌気性密封用組成物は特定の用途に適合しなくてはならない。たとえば成る用途の場合には密封剤が硬化する前に封じた部分から逸散しないために高粘度であることが必要である。また成る用途の場合には出来るだけ大きい強度が必要であり又他の用途の場合には密封物を破り易くするために強度が少ないことが望ましい。嫌気性密封用組成物の代表的な用途にはボルトおよび

ナットの密封、ベアリングの接着、水圧部分の密封等がある。嫌気性密封用組成物はしばしばロックワッシャーのような機械的締め付け部分の安価な代用物となる。

本発明の嫌気性密封用組成物は1969年9月24日付米国特許願第860,786号明細書に記載された一般的なクラスの単量体を使用することを基礎としている。本発明の嫌気性密封用組成物は5つの基礎的要素からなっている、すなわち：(1)単量体；(2)単量体の1当量に対して少なくとも1当量のビニル有機酸；(3)反応開始剤；(4)抑制剤；および(5)促進剤からなる。上記のビニル有機酸は別の要素と考えるよりもむしろ単量体の一部と考えるべきである。その理由はそれが本発明で使用される単量体と反応してアミン塩を形成するからである。

本発明の嫌気性密封用組成物を製造するのに用いられる単量体は以下の一般化学構造式：



(ただし  $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  は水素および低級アルキル基からなる群から選ばれたものであり  $\text{R}_3$  は低級アルキル、低級ヒドロキシアルキル、シアノおよび低級シアノアルキル基である)を有する。

ここに使用された低級アルキルなる語は1〜6個の炭素原子を有するアルキル基を称する。ここに述べた単量体の利点は高度の極性を発揮するヒドロキシ基の存在である。この極性の存在にもとづき金属の結合に使用された場合に該結合は非常に強力となるのである。

本発明の組成物に使用し得る重合開始剤には $\pi$ -ブチルパーベンゾエート、 $\pi$ -ブチルパーアセテート、およびジ- $\pi$ -ブチルジパーフタレートがある。上記の重合開始剤は空気を排除した際に

11

2つの表面間にある単量体の重合を起すために十分な分量で存在していなければならない。

本発明において使用される単量体は比較的容易に重合するが故に、高度に有効な抑制剤を使用しなければならない。トリヒドロキシベンゼンが適当な抑制剤であることが判明しておりそしてこのものが空気中で温度48、89℃(120°F)で少なくとも10日間該組成物のゲル化を防止するのに十分な分量で存在しなければならない。

最後に本発明の嫌気性密封用組成物は促進剤としてベンゾヒドラジドおよびN-アミノロダニンからなる群から選ばれる促進剤を含有している。この促進剤は1時間以下の「指固定時間(finger-tight time)」を生ぜしめるのに十分な分量で存在していなくてはならぬ。ここに謂う「指固定時間」を測定する<sup>に</sup>は該嫌気性密封用組成物を鋳製のボルトとナットとの間に施しそのナットが手で回転し得なくなる程度にその密封組成物が重合するのに要する時間の長さを決定するのである。

密封用組成物の各種の成分の量的割合を調整す

18

12

ることによつてその強度、硬化時間および粘度の特性の各種のものが得られる。したがつて色々な特性を有する密封用組成物の完全な1系列を形成することが可能である。

本発明の前述した密封用組成物の基本成分に加えて、多数の付加成分[ここで調節剤(adjusters)と称する]を使用して所望の強度および粘度の各種の特性のものを製造し得る。

本発明の組成物の全体の安定性は、アクリル酸あるいは低級アルキルアクリル酸と低級アルコールとを反応させて調製したエステルからなる群から選ばれた調節安定剤を使用することにより、結合力を減少せしめながら該減少と同時に改善され得る。このような安定剤の例としてはメチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、および2-エチルヘキシルメタクリレートがあるが後者が特に適当である。

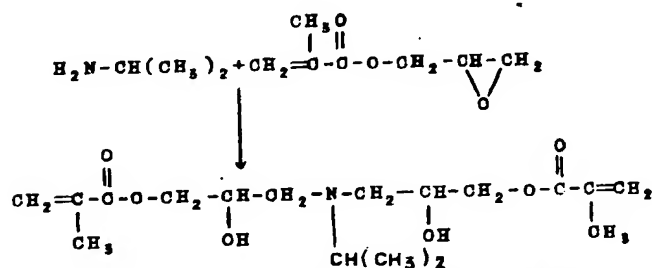
該組成物の粘度を高める必要がある場合には粘度増加調節剤を使用するとよい。二量体および三量体脂肪族有機酸で炭素原子数が35〜54のも

のが特に優秀な粘度増加安定剤であることが見出された。二量体酸および三量体酸の割合を調節することにより粘度増加の効果を加減し得る。適当な二量体酸および三量体酸はエメリーインダストリース (Emery Industries, Inc., Cincinnati, Ohio) から「エムポルダイマー・エンドトリマー・アシッド (Empol Dimer and Trimer Acids)」なる商標名で市販されているものである。

もし非常に強く粘度を増加させたい場合にはポリメリック粘度増加調節剤を使用し得る。このようなポリメリック粘度増加調節剤にはポリビニルアセテートおよびポリメチルメタクリレートのような普通の有機増粘剤がある。ポリビニルアセテートの適当なものにはモンサント社 (Monsanto Co., St. Louis, Mo.) からゲルバ (Gelva) と云う商標名で各種の分子量のものが市販されている。ポリメチルメタクリレートの適当なものにはローム・エンド・ハース社 (Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pennsylvania) からアクリロイド K-120 M (Acryloid K-120M) と云う商標名

15

特に好適な単量体は1モルのイソプロピルアミンと2モルのグリシジルメタクリレートとを反応させて調製される。次の反応式によつて単量体が生成する。



本発明の嫌気性密封用組成物の製造に使用される単量体の分量は、他の成分の量と共に最終製品たる組成物の所期する特性によつて決定される。しかしながら一般的に關つて、本発明によつて製造される組成物はその組成物全体の重量を基準として約5～80%の単量体、好適には約45%までの単量体を含むしなくてはならぬ。

ビニル有機酸はアミン塩を生成するために単量体の1当量に対して該酸の少なくとも1当量に等

17

で市販されている。これらの粘度増加調節剤の使用に当り注意を要することはそれらが一般の組成物の安定性に対し逆効果を与えることがある点である。

本発明の組成物に使用され得る他の群の調節剤は低級 ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ) アルカノールがある。これらのうち無水エタノールが適当である。これらの低級アルカノールは該組成物を希釈し弱める一方粘度を低いままに保つ。

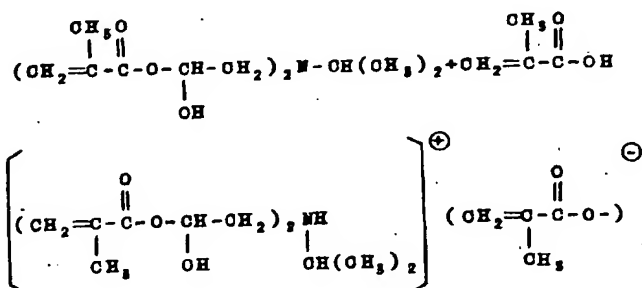
驚くべきことには、本発明の嫌気性密封用組成物の指固定時間は該組成物に少許の水を添加することによつてかなり短縮されるが一方それと同時に強い結合力が得られる。一般的にいつて使用される水の量は該組成物に使用したビニル有機酸と単量体とを合算した重量の約10%を超えないようにされるべきである。

本発明の組成物に使用される好適な単量体は低級アルキルアミンの誘導体である。即ち  $\text{R}_2$  は低級アルキル基である。

本発明によつて製造される組成物に使用し得る

16

しい量が存在していなければならぬ。少なくともビニル有機酸の1部が単量体と反応してアミン塩を生成するのであるから該酸は単量体そのものの一部と考えて差支ない。しかし本発明を論議する場合に単量体およびビニル有機酸を別々の成分として取扱うこととする。特に適当なビニル有機酸はメタクリル酸であつてこのものは適当な単量体と反応し下記のアミン塩を生成する。



ビニル有機酸の過剰量が存在することが望ましい。製品を最適にするためには単量体の1モル毎に少なくとも約4モルのビニル有機酸が使用されるけれども、過剰なビニル有機酸の分量が絶対に必要

18

なわけではない。メタクリル酸が適当な単量体と共に使用される場合には単量体の重量と等しいメタクリル酸の分量を添加することによつて好結果が得られる。しかし或る場合においてはメタクリル酸が更にもつと過剰なことが組成物を安定にするために望ましいのである。さらに単量体の1モルに対しビニル有機酸の6モル或いはそれ以上を使用して成功するのである。

安定であつてしかも空気を排除した場合に強靱な結合を形成し得る密封用組成物を製造するために上記の単量体に連関して適当な重合開始剤を使用することは重要である。有機ヒドロ過酸化物に属するものは余りに活性で不安定な組成物を生成する。一方過酸化物の或るものは活性が不十分で硬化を起さない。今までのところ適当な化合物と見做されているものには $\alpha$ -ブチルパーアセート、ジ- $\alpha$ -ブチルジパーフタレートおよび $\alpha$ -ブチルパーベンゾエートがあるがこのうち $\alpha$ -ブチルパーベンゾエートが最も好適である。既に述べた如く使用される重合開始剤の分量は空気が排

19

出中で48.89℃(120°F)で10日間放置した場合において該組成物のゲル化を防止するのに十分な分量で存在する必要がある。これらの試験は「老化促進」試験であつて、該組成物の貯蔵性の指標を示すものである。嫌気性密封用組成物に対するこの老化促進試験は米国防軍仕様書MIL-B-22473DおよびMIL-R-46082A(MR)において承認されている。さらに必要な抑制剤の分量は組成物中に存在する他の成分の割合によつて決定される。一般的には必要な抑制剤の分量は単量体の分量が減ずるに従つて減ずる。しかし抑制剤の減少は単量体の減少と比例するわけではない。一般的には全体の組成物の重量を規準として約0.1~1.0%、最適には約0.2~0.5%の抑制剤を使用すると適当な安定性を有する組成物を製造し得る。

更に又急速な硬化を起し易くするために本発明の組成物に促進剤を添加する必要がある。本発明の目的に対しては1時間以下の「指固定時間」を招来するように硬化速度を定める必要がある。実

21

特開 昭47-43043 (6)

除された時に2つの表面間に在る単量体の重合を開始させるのに十分なものでなくてはならない。しかし重合開始剤は不安定を招来するほど多量に存在してはならない。それぞれの組成物によつて重合開始剤の最適分量は異なるけれども一般的にいつて密封用組成物の全体の重量を基準として開始剤が約1~3%存在するようにすべきである。更に一般的に下記の如く開い得る。即ち適当な硬化を得るためには組成物中の単量体が少なくなるに従つて重合開始剤の分量を増加させる必要がある。

本発明の組成物の貯蔵性を保持するために抑制剤を使用する必要がある。本発明で使用する単量体は高度に反応的であるから、抑制剤も又高度反応的なものを使用する必要がある。そこで多くの普通の抑制剤たとえばヒドロキノン、 $p$ -メトキシフェノールおよびキノンは不適当である。本発明に使用して適当な抑制剤としてはトリヒドロキシベンゼンがあるが最も適当なものはピロガロールである。該抑制剤は該組成物を空気中において

20

験によるとベンズヒドラジドおよび $N$ -アミノロダミンが適当な促進剤であるがこのうち $N$ -アミノロダミンが好適である。必要量は組成物中の他の成分によつて変わるけれども、一般的には組成物の重量を規準として約0.05~0.2%、最適には約0.10~0.15%の促進剤を使用する必要がある。

前述の通りここで「調節剤」と称した各種の成分を使用して粘度、強度および硬化速度を制御し得る。一般に調節剤は安定度又は硬化能力に対する効果が少ないので使用する調節剤の分量は臨界的ではない。しかし適当に使用し得る調節剤の分量に關してある程度まで一般的な記載をなし得る。

安定調節剤即ちアクリル酸或いは低アルキルアクリル酸と低級アルコールとを反応させて得られたエステル類については、使用する分量は組成物全体の0~60%でよろしい。

組成物の粘度を増加させるのに特に有効であるが安定効果は殆ど無い調節剤の他の群には36~54の炭素原子数を有する二量体および三量体脂

22

防族有機酸がある。これらの酸は組成物全体の重量を規準として約60%まで使用され得る。

非常に粘稠な組成物が必要な場合には前述した通り普通のポリメリック粘度増加剤たとえばポリメチルメタクリレートおよびポリビニルアセテートの比較的少量を用い得る。これらの普通の粘度増加剤は10%の量まで使用され得るが最適なのは組成物の重量を規準として5%以上の分量を使用しないのがよい。これ以上の量を使用すると組成物全体の安定度を損なり場合がある。

他の群の調節剤で粘度を増加しないで組成物の強度を有効に希釈したり減じたりするものに低級アルカノールがあるがこのうちエタノールが特に最適である。この場合にも使用量は臨界的ではない。そしてこれらの低級アルカノールは組成物全体の重量を規準として25%までの分量で使用され得る。

以下の諸例は本発明を例示するためのものであるがこれに限定するものではない。

#### 例 1

28

けて反応器に添加するがその間その内容を静かに攪拌する。反応器中の温度を30℃以下に保つために十分な割合でウォータージャケットを通じて冷水を送る。攪拌と冷却とを24時間行いそれからその内容物を反応器から取り出してプラスチックのビンに詰める。このビンを経30℃以下に保つたウォーターバス上に置き4日間放置する。それからそのビンを経ウォーターバスからとり出して9日間真空に放置すると生成物は非常に明るい琥珀色の粘稠な単量体である。

#### 例 2

例1のくりかえしであるがイソプロピルアミンの代りに8.436g (18.6 lbs) のn-ブチルアミンを使用した。反応は前記同様に進行されるがn-ブチルアミンは揮発性が少ないのでイソプロピルアミンより取扱が容易である。しかしn-ブチルアミンはイソプロピルアミンより高価であるので経済的観点からすれば望ましくない。

#### 例 3

例1のくりかえしであるがイソプロピルアミン

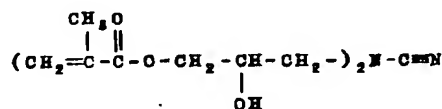
25

特開 昭47-43043 (7)  
本発明の嫌気性密封用組成物を製造するために(調製するに当り、)使用される単量体をウォータージャケット (water jacket) を有し且つ閉じたボックス (box) を装備するガラス製の反応器を用いた。そのボックスにはガラス製のプロペラシャフトが通じていてそのシャフトの端にガラス製の攪拌用プロペラが着装してある。シャフトは反応器の外部にあるモーターに直結している。反応器に寒設計挿入口と有検出入口とが付してある。ガラス製容器が反応器の上部に設置されそしてその容器はプラスチック製のバルブを有するプラスチックの導管で反応器に接続しガラス容器から反応器への溶液の流れを制御するようになっている。この装置の系は密閉されているから圧力平衡用導管がガラス容器と反応器とを連結してガラス容器から液体が流動し得るように両者間の圧力を平衡に保っている。

グリシジルメタクリレートの32.727g (72.15 lbs) を反応器に入れさらに6.8039g (15 lbs) のイソプロピルアミンをガラス容器に入れる。イソプロピルアミンを1時間か

24

の代りに7.711g (10.7 lbs) のシアナミドを使用した。シアナミドは固体であるから、これを少部分にわけて1時間以上にわたって有検出入口から反応器に添加する。反応は例1で述べた反応と類似した仕方で行進し下記の化学構造式を有する生成物が得られる。



#### 例 4

例1に従って調製された単量体の42gを0.1134g (4 ounce) のポリエチレン製ボトル中に置く。イソプロピルアミンの0.8gを徐々にこの単量体に添加しその単量体を振盪機にかけて約8時間振盪し一夜放置した。このボトルを炉上に置き82.22℃ (180°F) に1時間保つ。しかる後にそのボトルを冷水に浸して室温にまで冷した。イソプロピルアミンの少量を添加する理由はグリシジルメタクリレートは猛毒であるから

26

これらの残留物を除去するためである。単量体の粘度も又増加する。42gのメタクリレート酸 (methacrylate acid) を単量体に添加しその混合物をしばらく振盪して両者をよく混合させアミン塩を生成させた。このメタクリル酸は単量体の1モル当りメタクリル酸約4モルの割合で存在していた。

次に16gの無水エタノールを添加しボトルをしばらく振盪した。このエタノールは「アンヒドラスジエイソル (Anhydrous Jaysol)」なる商標名でエンジエイ社 (Enjay Corp.) から市販されている。ピロガロールの0.5gおよびN-アミノロダニンの0.15gを上記混合物に添加しそれを振盪機にかけて1時間振盪しこれらの材料を溶解させた。最後にp-ブチルパーベンゾエートの1.5gを添加しこの混合物を更に1時間振盪しすべての材料が確実に溶解するようにした。

この組成物は20分の「指固定」時間をもつことが分明し、この組成物で接着したナットおよびボルトは24時間放置後において299, 49 (

27

#### 例 5

例1に従つて調製された32.5gの単量体を113g容 (4オンス) のポリエチレン製ボトル中に置く。それに0.65gのイソプロピルアミンを添加した。この混合物を8時間振盪し一夜放置し、82.22℃ (180°F) に加熱し、前述の通りに冷却した。この場合においても単量体の粘度の増加が認められた。次に32.5gのメタクリル酸を単量体に添加し、その混合物をしばらく振盪した。

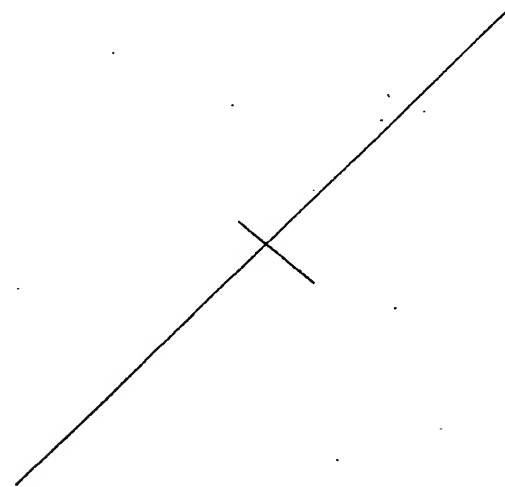
次に35gのエチルヘキシルメタクリレートを添加しこれをしばらく振盪した。それから0.4gピロガロールおよび0.13gのN-アミノロダニンを添加しこれを振盪機にかけて1時間振盪しこれらの成分を溶解させた。最後に1.8gのp-ブチルパーベンゾエートを添加しこの混合物を再び振盪した。

この組成物を試験した結果この組成物は15分の指固定時間をもつことが分明し、ボルト、ナットによる24時間放置後の粘度は161, 26

29

特開 昭47-43043 (B)  
cm-kg) (260 (インチ-ポンド)) の破壊トルク (breaking torque) (強さ) を示した。

この組成物は82℃で1時間炉中においても、また48, 89℃ (120°F) に10日間炉中に置いてもゲル化の徴候を示さなかつた。



28

(cm-lbs) (140 inch pounds) であることが分明した。この組成物の粘度はブルックフィールド粘度計で室温で測定して21 cp である。この組成物は空气中で82℃で1時間および48, 89℃ (120°F) で10日間安定であつた。

#### 例 6

例1に従つて調製された単量体の34gを113g容のポリエチレン製ボトル中に置き0.68gのイソプロピルアミンと混合した。この混合物を8時間振盪し、一夜放置し、82.22℃ (180°F) に加熱ししかる後に例4における如く冷却した。この処理により粘度が著しく増加する。メタクリル酸の34gを添加しこの混合物をしばらく振盪した。

エチルヘキシルメタクリレートの16gを単量体に対して添加しその混合物をしばらく振盪した。0.4gのピロガロールおよび0.13gのN-アミノロダニンを添加し、その混合物を振盪機にかけて1時間振盪した。組成物の粘度を増加するために16gのエムボールダイマース102

80

4 (Empol Dimer Acid 1024) [本品はオハイオ州シンシナチ市のエメリーインダストリーズ社から市販されている]を添加する。このものはその約75%が $C_{56}$ の脂肪族二塩基酸で25%が $C_{54}$ の脂肪族三塩基酸から成っている。上記の二塩基酸はその分子重がおよそ565であり三塩基酸の分子重はおよそ850である。この混合物を振盪機にかけて半時間振盪すると粘度が著しく増加する。最後に1.8gの1-ブチルパーベンゾエートを添加し再びそれを振盪した。

この組成物の指固定時間は15分であり、24時間後の強度は190.06 (cm-kg) (165 inch-pounds)であつた。組成物の粘度は室温で170 cpであつた。この組成物は82℃で1時間、48.89℃(120°F)で10日間安定であつた。

## 例 7

例1に従つて調製された単量体の16gを113g容のポリエチレン製ボトル中に置き0.16gのイソプロピルアミンと混合した。この混合物

81

0.1 inch pounds)であつた。この組成物の粘度は130.0 cpであり、この組成物は82℃で1時間、48.89℃(120°F)で10日間安定であつた。

## 例 8

単量体の5gを113g容のポリエチレン製ボトル中に置き0.1gのイソプロピルアミンと混合した。この混合物を8時間振盪し一夜放置し82.22℃(180°F)に加熱し、例4と同様に冷却した。単量体の粘度の増加が認められる。この単量体にメタクリル酸の5gを添加ししばらく振盪した。

エチルヘキシルメタクリレートの35gを単量体およびメタクリル酸に混合しそれをしばらく振盪し、それからピロガロールの0.2gおよびN-アミノロダニンの0.13gを添加し半時間振盪した。エムボールダイマーアシッド1024の55gを添加し再びそれを半時間振盪した。最後に1-ブチルベンゾエートの2.8gを添加して組成物の製造を完了した。

88

を8時間振盪してから一夜放置し、82.22℃(180°F)に加熱し、例4におけると同様に冷却する。単量体の粘度の増加が認められた。この単量体にメタクリル酸の16gを添加しこの混合物をしばらく振盪した。

次に2-エチルヘキシルメタクリレートの8gを添加し、その組成物をしばらく振盪し、0.5gのピロガロールおよび0.13gのN-アミノロダニンを添加し、その混合物を振盪機にかけて半時間振盪した。前例で述べた通りのエムボールダイマーアシッド1024の10gを添加し、更にエムボールダイマーアシッド1041の50gを添加し、この混合物を半時間振盪した。エムボールダイマーアシッド1041はエムボールダイマーアシッド1024と類似したものであるがこの方がその三塩基酸の割合が多くしたがつて粘弾性が高いのである。最後に1-ブチルベンゾエートの2.2gを添加しそれをさらに半時間振盪した。

この組成物はその指固定時間25分を示し24時間後のトーク強度は46.07 (cm-kg) (4

82

この組成物は指固定時間35分を示し24時間後のトーク強度は17.27 (cm-kg) (15 inch-pounds)である。単量体の分量が少ないのでこの組成物は容易に破り得る密封物を形成するように強度を低くしてある。この組成物の粘度は120 cpsであり、82℃で1時間、48.89℃(120°F)で10日間安定であつた。

## 例 9

例1において調製された単量体の40gを113g容のポリエチレン製のボトル中に置き0.4gのイソプロピルアミンと混合した。この混合物を8時間振盪し一夜放置し82.22℃(180°F)に加熱し更に例4の通りに冷却した。500,000の平均分子重を有するポリビニルアセテートの4.5gおよび1,500,000の平均分子重を有するポリビニルアセテートの0.5gをメタクリル酸の40gに添加し、この混合物を振盪機にかけて3時間振盪した。上記のポリビニルアセテートはミゾリー州セントルイス市モンサント社からゲルバV-100 (Gelva-V-100) およ

84

ビゲルバ V-800 ( celva v-800 ) の商標名で販売されている。これは数字の順序に従い数字の小さい方が低い方の分子番号および数字の大きい方が高い方の分子番号をもっている。

単量体とイソプロピルアミンとの混合物に上記のメタクリル酸のポリビニルアセテート溶液を添加しこれをしばらく振盪した。「アンヒドラスジエイソル」の 12 g を添加しその混合物をしばらく振盪し、さらにピロガロールの 0.5 g および N-アミノロダニンの 0.13 g を添加しそれを半時間振盪した。最後に t-ブチルベンゾエートの 1.8 g および水の 3.0 g を添加しその組成物を最後に半時間振盪した。この組成物は指固定時間 7 分を示し 24 時間後のトーク強度は 195.82 (  $\text{cm} \cdot \text{kg}$  ) ( 170 inch-pounds ) であり、粘度は 1070 cp であつた。この組成物は 82℃ で 1 時間、48.89℃ ( 120°F ) で 10 日間安定であつた。

#### 例 10

例 1 において調製された単量体の 40 g を 11

1、2、方法 A に規定された試験法によつて静的せん断強さを試験した。この試験において、該組成物は 1-1/4 時間後に 231.7  $\text{kg}/\text{cm}^2$  ( 3310 psi ) の非常に高い静的せん断強さを示した。24 時間後のせん断強さが 234.4  $\text{kg}/\text{cm}^2$  ( 3348 psi ) であることから組成物の硬化は実際上 1-1/4 時間後に完了していることを示す。

#### 例 11

例 1 において調製された単量体の 37.5 g を 113 g 容のポリエチレン製のボトル中に置きメタクリル酸の 37.5 g と混合してしばらく振盪した。ピロガロールの 0.5 g および N-アミノロダニンの 0.13 g を上記単量体およびメタクリル酸に添加しこの混合物を半時間振盪してピロガロールと N-アミノロダニンを溶解し、アクリロイド K-120N ( Acryloid K-120N ) ( ペンシルバニア州フィラデルフィア市ロームエンドハウス社製の市販のポリメチルメタクリレート ) の 3.5 g を添加し、その混合物を 3 時間振盪した。アクリロイドを添加すると粘度が非常に

特開 昭 47-43043 (10)  
3 g のポリエチレン製のボトル中に置き 1.2 g のイソプロピルアミンと混合した。例 4 の操作の通りに振盪し、加熱し、冷却した。メタクリル酸の 55 g をこれに添加しそれをしばらく振盪した。この分指のメタクリル酸は単量体 1 モル当り約 5.5 モルの酸に相当する。

ピロガロールの 0.5 g および N-アミノロダニンの 0.13 g を添加し半時間振盪した。それから水の 0.5 g および t-ブチルベンゾエートの 1.5 g を添加し、この混合物を半時間振盪した。

この組成物は 5 分と云う著しく速かな指固定時間を示すと同時に 24 時間後のトーク強度も 253.41 (  $\text{cm} \cdot \text{kg}$  ) ( 220 inch-pounds ) であつて非常に高い。強度がこのように高く硬化が速かであるにも拘らずこの組成物は 82℃ で 1 時間、48.89℃ ( 120°F ) で 10 日間安定であつた。

この組成物については更に陸軍仕様書 MIL-R-46082A ( MR ) セクション 4、6、2、

増加する。

エタノールの 21.2 g を添加しこれをしばらく振盪し、t-ブチルベンゾエートの 2.2 g を添加ししかる後にこの組成物を半時間振盪した。

この組成物を試験した結果その指固定時間が 2 2 分で、24 時間後の強度は 276.45 (  $\text{cm} \cdot \text{kg}$  ) ( 240 inch-pounds ) であり、組成物の粘度は 1950 cp であつた。この組成物は 82℃ で 1 時間、48.89℃ ( 120°F ) で 10 日間安定であつた。

本発明の真の精神と範囲とから逸脱しない限り明らかに当業熟練者にとつてはこれまでに述べてきた本発明を種々に変化させ得るであらう。

5. 添附書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) <del>特許出願書</del>	<del>1 通</del>
(3) 委任状及訳文	各 1 通
(4) 優先権証明及訳文	各 1 通
(5) <del>出願書特許状</del>	<del>1 通</del>
(6)	通

6. 前記以外の発明者、特許出願人および代理人

(1) 発 明 者

住 所

な し

氏 名

(2) 特許出願人

住 所 (居所)


氏 名 (名称)


代表者 な し

国 籍

(3) 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 電話 (代) 211-7741

氏 名 (2977) 弁理士 伊 藤 堅 太 郎 

同 (6000) 弁理士 熊 倉 敏 

同 (6254) 弁理士 山 本 茂 

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**